

JP2004-168656

## METHOD FOR MANUFACTURING BULK SINGLE CRYSTAL OF GALLIUM-CONTAINING NITRIDE

Patent number: JP2004168656  
 Publication date: 2004-06-17  
 Inventor: DWILINSKI ROBERT TOMASZ; DORADZINSKI ROMAN MAREK; SIERZPUTOWSKI LESZEK PIOTR; GARCZYNKI JERZY; KANBARA YASUO  
 Applicant: AMMONO SP ZO O; NICHIA KAGAKU KOGYO KK  
 Classification:  
 - International: C30B7/00; C30B7/10; C30B9/00; H01S5/028; H01S5/323; C30B7/00; C30B9/00; H01S5/00; (IPC1-7): C30B29/38; C01G15/00; C30B7/10  
 - European: C30B7/00; C30B7/10; C30B9/00  
 Application number: JP20040033462 20040210  
 Priority number(s): PL20010347918 20010606; PL20010350375 20011026

Also published as:

- WO02101126 (A1)
- WO02101120 (A3)
- WO02101120 (A2)
- EP1432853 (A3)
- EP1432853 (A2)

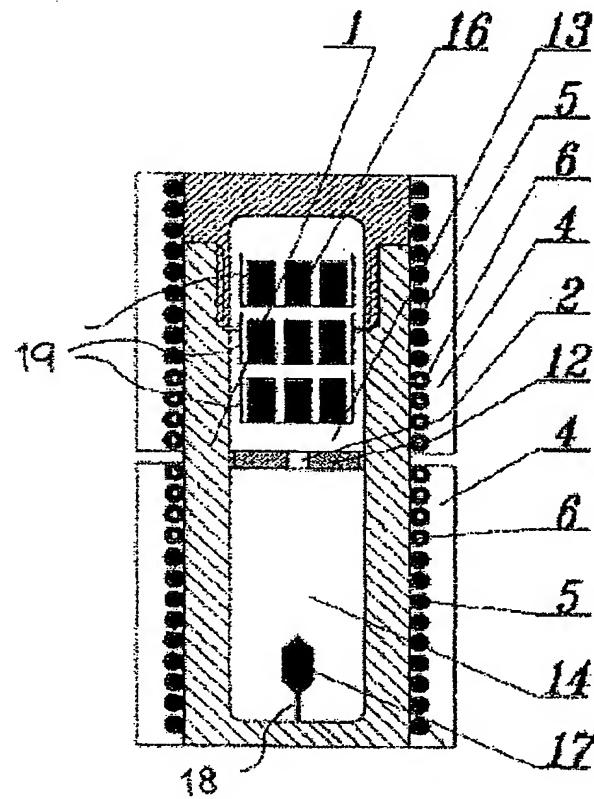
[more >>](#)[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2004168656

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a bulk single crystal of a gallium-containing nitride by using supercritical ammonia.

**SOLUTION:** A supercritical solvent containing an alkaline metal ion is prepared in an autoclave. A feed stock is dissolved in the solvent to prepare a supercritical solution to simultaneously or separately crystallize a gallium-containing nitride on the seed face. The method is carried out by using an autoclave 1 for the production of a supercritical solvent. The autoclave 1 is equipped with a convection controlling apparatus 2. The autoclave is put in a furnace unit 4 equipped with a heating apparatus 5 or a cooling apparatus 6.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168656

(P2004-168656A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>C30B 29/38  
C01G 15/00  
C30B 7/10

F I

C30B 29/38  
C01G 15/00  
C30B 7/10D  
Hテーマコード (参考)  
4G077

審査請求 未請求 請求項の数 42 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-33462 (P2004-33462)  
 (22) 出願日 平成16年2月10日 (2004. 2. 10)  
 (62) 分割の表示 特願2003-503864 (P2003-503864)  
 原出願日 平成14年5月17日 (2002. 5. 17)  
 (31) 優先権主張番号 P-347918  
 (32) 優先日 平成13年6月6日 (2001. 6. 6)  
 (33) 優先権主張国 ポーランド (PL)  
 (31) 優先権主張番号 P-350375  
 (32) 優先日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)  
 (33) 優先権主張国 ポーランド (PL)

(71) 出願人 502177901  
 アンモノ・スプウカ・ジ・オグラニチヨノ  
 ン・オドボヴィエドニアウノシツイオン  
 AMMONO S p. z o. o.  
 ポーランドOO-377ワルシャワ、チェ  
 ルヴォネゴ・クシジャ2/31番  
 (71) 出願人 000226057  
 日亜化学工業株式会社  
 徳島県阿南市上中町岡491番地100  
 (74) 代理人 100091465  
 弁理士 石井 久夫  
 (74) 代理人 100100479  
 弁理士 竹内 三喜夫  
 (74) 代理人 100118681  
 弁理士 田村 啓

最終頁に続く

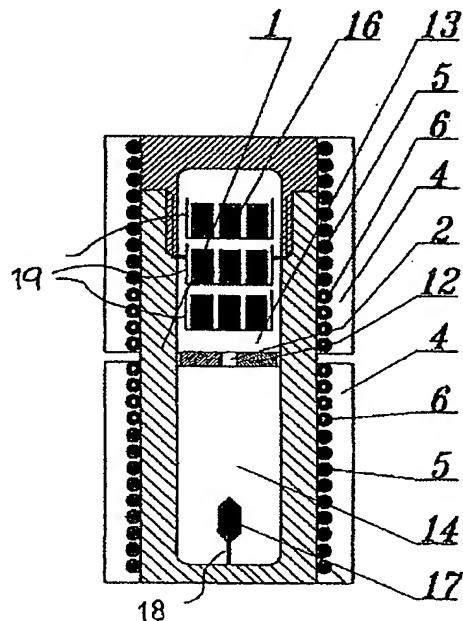
(54) 【発明の名称】ガリウム含有窒化物のバルク単結晶の製造法

## (57) 【要約】

【課題】超臨界アンモニアを用いてガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得ること。

【解決手段】オートクレーブ中に、アルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒を形成し、これに、フィードストックを溶解して超臨界溶液を生成し、同時あるいは個別にシード面にガリウム含有窒化物を結晶させる。この方法は、対流管理装置2が設置された超臨界溶媒を生成するためのオートクレーブ1を用いて実施される。前記オートクレーブは、加熱措置5または冷却装置6を備えた炉ユニット4に投入される。

【選択図】 図9



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得る方法であって、オートクレーブ中にアルカリ金属イオンを含有する超臨界アンモニア溶媒を形成し、該超臨界アンモニア溶媒中にガリウム含有フィードストックを溶解させ、超臨界溶媒へのガリウム含有フィードストックの溶解時より高温および／またはより低圧の条件において上記フィードストックの溶解した超臨界溶液からガリウム含有窒化物をシード面に結晶させることを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

フィードストックの溶解工程とは別個に、超臨界溶液をより高温および／またはより低圧に移動させる工程を備える請求項 1 記載の方法。10

## 【請求項 3】

オートクレーブ中に温度差を有する少なくとも 2 つの領域を同時形成し、ガリウム含有フィードストックを低温の溶解領域に配置し、シードを高温の結晶化領域に配置することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 4】

溶解領域と結晶化領域の温度差は、超臨界溶液内の化学輸送を確保する範囲に設定されることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

## 【請求項 5】

超臨界溶液内の化学輸送は主として対流によって行われることを特徴とする請求項 4 記載の方法。20

## 【請求項 6】

溶解領域と結晶化領域の温度差は 1 ℃以上であることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 7】

ガリウム含有窒化物は  $Al_x Ga_{1-x} - , - , In, N$  ( $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq x + y < 1$ ) であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

ガリウム含有窒化物はドナー、アクセプタまたは磁気性のドープを含有できることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

超臨界溶媒は  $NH_3$  またはその誘導体を含有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。30

## 【請求項 10】

超臨界溶媒は少なくともナトリウムまたはカリウムのイオンを含有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 11】

ガリウム含有フィードストックは主にガリウム含有窒化物またはその前駆体で構成されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 12】

前駆体はガリウムを含有するアジド、イミド、アミドイミド、アミド、水素化物、金属間化合物、合金および金属ガリウムから選ばれることを特徴とする請求項 11 記載の方法。

## 【請求項 13】

シードは少なくともガリウムまたは他の III 族元素を含む窒化物の結晶層を有する請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 14】

シードが有するガリウム含有窒化物の結晶層における表面欠陥密度は  $10^6 / cm^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 15】

ガリウム含有窒化物の結晶化は  $100 \sim 800^\circ C$ 、好ましくは  $300 \sim 600^\circ C$ 、より好ましくは  $400 \sim 550^\circ C$  温度で行われることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 16】

ガリウム含有窒化物の結晶化は  $100 \sim 10000 bar$ 、好ましくは  $1000 \sim 5500 bar$  50

ar、より好ましくは1500～3000barの圧力で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項17】

超臨界溶媒内のアルカリ金属イオンの濃度はフィードストック及びガリウム含有窒化物の特定溶解度を確保できるように調整されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項18】

超臨界溶液内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比を1:200～1:2、好ましくは1:100～1:5、より好ましくは1:20～1:8の範囲以内に管理する請求項1記載の方法。

【請求項19】

超臨界溶媒を生成するオートクレーブ1を有する設備であって、前記オートクレーブには対流管理装置2が設置され、加熱装置5または冷却装置6を備えた炉ユニット4に投入されることを特徴とするガリウム含有窒化物のバルク単結晶の生産設備。

10

【請求項20】

炉ユニット4は、オートクレーブ1の結晶化領域14に相当する、加熱装置5を備えた高温領域およびオートクレーブ1の溶解領域13に相当する、加熱装置5または冷却装置6を備えた低温領域を有する請求項19記載の設備。

20

【請求項21】

炉ユニット4は、オートクレーブ1の結晶化領域14に相当する、加熱装置5または冷却装置6を備えた高温領域およびオートクレーブ1の溶解領域13に相当する、加熱装置5または冷却装置6を備えた低温領域を有する請求項19記載の設備。

【請求項22】

対流管理装置2は、結晶化領域14と溶解領域13を区分し、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフル12一枚又は数枚で構成される請求項19記載の設備。

【請求項23】

オートクレーブ1内には、フィードストック16を溶解領域13に、シード17を結晶化領域14に配置し、13と14領域間の超臨界溶液の対流を管理装置2によって設定する請求項19記載の設備。

【請求項24】

溶解領域13は横型バッフル12の上位に、結晶化領域14は横型バッフル12の下位にあることを特徴とする請求項22記載の設備。

30

【請求項25】

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得る方法であって、オートクレーブ内でガリウム含有フィードストックをアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液からガリウム含有窒化物の溶解度の負の温度係数を利用してオートクレーブ内に配置されたシード面のみにガリウム含有窒化物の結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法。

【請求項26】

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得る方法であって、オートクレーブ内でガリウム含有フィードストックをアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が正の圧力係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液からガリウム含有窒化物の溶解度の正の圧力係数を利用してオートクレーブ内に配置されたシード面のみにガリウム含有窒化物の結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法。

40

【請求項27】

前記アルカリ金属のイオンがアルカリ金属またはハロゲン物質を含有しないミネラライザーの形で投与されることを特徴とする請求項25または26記載の方法。

【請求項28】

アルカリ金属イオンがLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>から選ばれる1種または2種以上を含む請求

50

項 2 7 記載の方法。

【請求項 2 9】

超臨界溶媒に溶解されるガリウム含有フィードストックはガリウム含有窒化物または超臨界溶液に溶解可能なガリウム化合物を生成できるガリウム前駆体からなることを特徴とする請求項 2 5 または 2 6 記載の方法。

【請求項 3 0】

ガリウム含有フィードストックが H V P E で形成された G a N またはその他の化学反応で形成された G a N で、アンモノ塩基性超臨界反応を害しない塩素を含む請求項 2 5 または 2 6 記載の方法。

【請求項 3 1】

10

超臨界アンモニア溶液がガリウム含有フィードストックが超臨界アンモニア溶媒に対し平衡反応で溶解するガリウム含有窒化物と超臨界アンモニア溶媒に対し不可逆的に反応するガリウムメタルとの組み合わせにより形成される請求項 2 5 または 2 6 記載の方法。

【請求項 3 2】

前記のガリウム含有窒化物とは窒化ガリウムであることを特徴とする請求項 2 5 または 2 6 記載の方法。

【請求項 3 3】

前記のシードは G a N 単結晶であることを特徴とする請求項 2 5 または 2 6 記載の方法。

【請求項 3 4】

20

ガリウム含有窒化物を含む超臨界アンモニア溶液を得る方法であって、オートクレーブ内でアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒を形成し、該超臨界溶媒中に上記ガリウム含有窒化物の溶解温度よりも低温でガリウムメタルを溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を供給することを特徴とする方法。

【請求項 3 5】

得られる超臨界溶液中のガリウム含有窒化物の濃度が結晶化温度における溶解度を越えない請求項 3 4 記載の方法。

【請求項 3 6】

超臨界溶媒に対するガリウムメタルの溶解を 150 から 300 ℃ の温度で行う請求項 3 4 記載の方法。

【請求項 3 7】

30

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を結晶化させる方法であって、アンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を、少なくともオートクレーブ内のシードの配置された領域において、所定の温度に上昇または所定の圧力に低下させて超臨界溶液の溶解度をシードに対する過飽和領域であって、自発的結晶化が起こらない濃度以下に調節してオートクレーブ内に配置されたシード面のみにガリウム含有窒化物の結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法。

【請求項 3 8】

オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域という 2 つの領域を同時形成し、シードに対する超臨界溶液の過飽和の管理を溶解温度と結晶化温度の調整によって行われることを特徴とする請求項 3 7 記載の方法。

40

【請求項 3 9】

結晶化領域の温度を 400 ~ 600 ℃ の温度に設定することを特徴とする請求項 3 8 記載の方法。

【請求項 4 0】

オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域という 2 つの領域を同時形成し、領域間の温度差を 150 ℃ 以下、好ましくは 100 ℃ 以下に保持することを特徴とする請求項 3 8 記載の方法。

【請求項 4 1】

シードに対する超臨界溶液の過飽和調整が低温の溶解領域と高温の結晶化領域を区分する

50

バッフルを1または複数設け、溶解領域と結晶化領域の対流を調整により行われることを特徴とする請求項3-8記載の方法。

【請求項4-2】

オートクレープ中に特定の温度差を有する溶解領域と結晶化領域という2つの領域を形成し、シードに対する超臨界溶液の過飽和調整は、シードの総面積を上回る総面積を有するGaN結晶として投与されるガリウム含有フィードストックを利用することによって行われることを特徴とする請求項3-8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、超臨界溶液からシード上に結晶させることによって、ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を成長する方法並びにガリウム含有窒化物のバルク単結晶の製造設備に関する。特に超臨界NH<sub>3</sub>を利用する技術によって、窒化ガリウムのバルク単結晶の成長を可能とするものである。

【背景技術】

【0002】

20

窒化物を応用する電子光学機器は、一般的に堆積する窒化物層と異なるサファイア基板あるいは炭化珪素の基板の上に造られている（ヘテロエピタキシ）。最もよく使われるMOCVD法では、GaNがアンモニアと金属有機化合物から気相成長するが、バルク単結晶層の生成は不可能であった。また、バッファ層の利用によって単位面積あたりの転位数が減らされるが、上記方法では約10<sup>8</sup>/cm<sup>2</sup>までにしか低減できないのが現状である。

【0003】

他の窒化ガリウムのバルク単結晶の製造方法として気相ハロゲンを利用するエピタクシ法（HVPE）が提案されている。

【非特許文献1】「Optical patterning of GaN films」 M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) and 「Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes」 W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)

【0004】

30

この方法を利用することによって直径2インチのGaN基板を製造できるが、表面の欠陥密度が約10<sup>7</sup>～10<sup>9</sup>/cm<sup>2</sup>であるため、レーザダイオードに必要とされる品質を充分確保できない。そこで、最近では表面の欠陥密度を低減するために横方向成長法（ELO）が使われている。この方法では、サファイア基板の上にGaN層を成長させ、その上にさらに線状あるいは網状のSiO<sub>2</sub>を堆積させる。このように準備された基板に対しGaNの横方向成長が行われることによって、欠陥密度が約10<sup>7</sup>/cm<sup>2</sup>以下に抑制される。しかしこの方法では10<sup>6</sup>/cm<sup>2</sup>以下に低減するのは難しい。

【0005】

窒化ガリウムおよびX III族（IUPAC、1989）の金属窒化物の場合は、バルク結晶の成長が大変困難である。また、窒化物が金属とN<sub>2</sub>へ分解するために標準的な溶融方法と昇華方法を適用できないのである。HNP法においては、前記の分解を高圧窒素の使用によって阻止する。

40

【非特許文献2】「Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides」 S. Porowski et al., Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998) 結晶の成長は溶解したガリウムの中に、つまり液相で行われ、10mm程度のGaN結晶を生成できる。ガリウム内に十分な窒素溶解度を得るには、温度を1500℃、窒素の圧力を15kbarに設定する必要がある。しかもこの方法では結晶が厚さ方向に成長せず、せいぜい30～50μmにすぎない。また、高圧を必要とするという性格上、これまでに得られた大きさは一辺が10から15mm程度に過ぎない。

【0006】

その他に知られる方法においては、成長工程の温度と圧力を低下するために、超臨界ア

50

ンモニアの利用が提案されている。特に、ガリウムとアルカリ金属アミド ( $\text{KNH}_2$  または  $\text{LiNH}_2$ ) を含有するアンモニアの合成によって  $\text{GaN}$  結晶を成長することが可能であると示唆された。反応温度を  $550^\circ\text{C}$  以下、圧力を  $5\text{ kbar}$  以下に設定し、成長した結晶の大きさは  $5\text{ }\mu\text{m}$  である。

【非特許文献3】 「Ammono method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth」 R.Dwilinski et al., Proc. EGN-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research

【0007】

超臨界アンモニアを利用することによって、市販の  $\text{GaN}$  粉末を用い、窒化ガリウムの再結晶が得られた。  
10

【非特許文献4】 「Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia」 J.W.Kolis et al., J.Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)

【0008】

この再結晶を可能とする主因は、超臨界アンモニアに投与されたアミド ( $\text{KNH}_2$ ) と少量のハロゲン (KI) であって、反応は温度  $400^\circ\text{C}$  と圧力  $3.4\text{ kbar}$  で行われたが、 $0.5\text{ mm}$  程度の  $\text{GaN}$  結晶が得られたに過ぎず、バルク単結晶は得られなかった。これは、超臨界溶液内の化学輸送もシード上の成長も見られなかつたためである。

【0009】

他方、半導体を用いる光学素子の寿命特性は、主に転位密度を含む活性層の結晶性に依存する。  $\text{GaN}$  基板を応用するレーザダイオードの場合は、 $\text{GaN}$  層の転位密度を  $10^5\text{ /cm}^2$  以下に低減することが好ましいが、それは従来の方法では大変困難である。  
20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで、本発明の第1の目的は、シード上にガリウム含有窒化物のバルク単結晶を形成することができる方法および装置を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は光学素子の基板として品質上に応用できる窒化物のバルク結晶を成長することである。

この目的は、アルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒が存在するオートクレーブの中にフィードストックを溶解し、超臨界溶液を作り、溶解温度より高い温度または溶解圧力より低い圧力において、溶液からガリウム含有窒化物をシード面に結晶させることを特徴とするガリウム含有窒化物のバルク単結晶を成長方法によって達成された。  
30

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するための本発明の第1の構成は、アンモノ塩基性 (ammono-basic) を付与する1種または複数のミネラライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、ガリウム含有窒化物の単結晶成長を得ることができる、アンモノ塩基性結晶成長に関するもので、

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得る方法であって、オートクレーブ内でガリウム含有フィードストックをアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液からガリウム含有窒化物の溶解度の負の温度係数を利用してオートクレーブ内に配置されたシード面のみにガリウム含有窒化物の結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法。  
40

およびガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得る方法であって、オートクレーブ内でガリウム含有フィードストックをアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が正の圧力係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液からガリウム含有窒化物の溶解度の正の圧力係数を利用してオートクレーブ内に配置されたシード面のみにガリウム含有窒化物の結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法を提供するものである。  
50

## 【0012】

第1の構成において、ガリウム含有窒化物を溶解する超臨界溶液を供給する工程は、水晶の水熱合成方法と異なり、その原料となるガリウム含有窒化物は天然に存在しない。そこで、本件発明の第2の構成は、金属ガリウムから上記ガリウム含有窒化物を溶解する超臨界溶液を形成する方法を提供するものである。すなわち、ガリウム含有窒化物を含む超臨界アンモニア溶液を得る方法であって、オートクレーブ内でアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒を形成し、該超臨界溶媒中にガリウム含有窒化物の溶解温度よりも低温でガリウムメタルを溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を供給することを特徴とする方法。

上記方法においては、得られる超臨界溶液中のガリウム含有窒化物の濃度が結晶化温度における溶解度を越えないように調整するのが好ましい。後工程での自発的結晶成長を避けるためである。また、第2の結晶化工程の前段として実施する場合は、超臨界溶媒に対するガリウムメタルの溶解を150から300℃の温度で行うのが好ましい。シードの溶解を防止するためである。

## 【0013】

第1の構成において、第2の結晶化を行う工程はシード面に選択的結晶化を行わせることが肝要である。そこで、本件発明の第3の構成はガリウム含有窒化物のバルク単結晶を結晶化させる方法であって、アンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒中に溶解し、ガリウム含有窒化物の溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を、少なくともオートクレーブ内のシードの配置された領域において、所定の温度に上昇または所定の圧力に低下させて超臨界溶液の溶解度をシードに対する過飽和領域であって、自発的結晶化が起こらない濃度以下に調節してオートクレーブ内に配置されたシード面のみにガリウム含有窒化物の結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法を提供するものである。

## 【0014】

第3の構成においては、オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域という2つの領域を同時形成する場合は、シードに対する超臨界溶液の過飽和の管理を溶解温度と結晶化温度の調整によって行われるのが好ましい。そして、結晶化領域の温度を400～600℃の温度に設定するのが制御が容易であり、オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域の温度差を150℃以下、好ましくは100℃以下に保持することにより制御が容易である。また、シードに対する超臨界溶液の過飽和調整はオートクレーブ内に低温の溶解領域と高温の結晶化領域を区分するバッフルを1または複数設け、溶解領域と結晶化領域の対流量を調整により行われるのがよい。さらに、オートクレーブ中に特定の温度差を有する溶解領域と結晶化領域という2つの領域を形成する場合は、シードに対する超臨界溶液の過飽和調整は、シードの総面積を上回る総面積を有するGaN結晶として投与されるガリウム含有フィードストックを利用するのがよい。

## 【0015】

なお、上記第1の構成において、前記アルカリ金属のイオンがアルカリ金属またはハロゲン物質を含有しないミネラライザーの形で投与され、アルカリ金属イオンとしては、Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>から選ばれる1種または2種が選ばれる。また、超臨界溶媒に溶解されるガリウム含有フィードストックはガリウム含有窒化物または超臨界溶液に溶解可能なガリウム化合物を生成できるガリウム前駆体からなる。

## 【0016】

また、本発明方法はアンモノ塩基性反応に基づくものであるが、ガリウム含有フィードストックがHVPEで形成されたGaNまたは化学反応で形成されたGaNで、塩素を本来的に含むものであってもアンモノ塩基性超臨界反応を害しない限り問題はない。

## 【0017】

上記第2の構成を利用する場合は、フィードストックとして超臨界アンモニア溶媒に対し平衡反応で溶解するガリウム含有窒化物と超臨界アンモニア溶媒に対し不可逆的に反応するガリウムメタルとの組み合わせを用いる事ができる。

## 【0018】

10

20

30

40

50

前記のガリウム含有窒化物としては窒化ガリウムを用いると結晶化の反応制御が容易である。その場合は、シードとしてGaN単結晶を用いるのが好ましい。

【0019】

本発明は、上記第1の溶解工程と第2の結晶化工程を同時に、かつオートクレーブ内で分離して行う方法として次の第4の構成を提供するものである。すなわち、ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得る方法であって、オートクレーブ中にアルカリ金属イオンを含有する超臨界アンモニア溶媒を形成し、該超臨界アンモニア溶媒中にガリウム含有フィードストックを溶解させ、超臨界溶媒へのガリウム含有フィードストックの溶解時より高温および/またはより低圧の条件において上記フィードストックの溶解した超臨界溶液からガリウム含有窒化物をシード面に結晶させることを特徴とする方法を提供するものである。

10

【0020】

第1の構成においては、ガリウム含有フィードストックの溶解工程とは別個に、超臨界溶液をより高温および/またはより低圧に移動させる工程を備えるのがよい。また、オートクレーブ中に温度差を有する少なくとも2つの領域を同時形成し、ガリウム含有フィードストックを低温の溶解領域に配置し、シードを高温の結晶化領域に配置することにより実施される。溶解領域と結晶化領域の温度差は、超臨界溶液内の化学輸送を確保する範囲に設定される必要があり、超臨界溶液内の化学輸送を主として対流によって行われることができる。通常、溶解領域と結晶化領域の温度差は1°C以上である。好ましくは5~15°Cであり、さらに好ましくは100°C以下である。

20

【0021】

本発明において、ガリウム含有窒化物は以下のように定義され、 $A_1, Ga_{1-x-y}In_xN$  ( $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq x + y < 1$ ) を対象とし、用途に応じてドナー、アクセプタまたは磁気性のドープを含有できる。超臨界溶媒は以下のように定義され、 $NH_3$  またはその誘導体を含み、ミネラライザーとしてアルカリ金属イオン、少なくともナトリウムまたはカリウムのイオンを含有する。他方、ガリウム含有フィードストックは主にガリウム含有窒化物またはその前駆体で構成され、前駆体はガリウムを含有するアジド、イミド、アミドイミド、アミド、水素化物、金属間化合物、合金および金属ガリウムから選ばれ、以下のように定義される。

30

【0022】

本発明において、シードは少なくともガリウムまたは他のIII族元素を含む窒化物の結晶層を有し、シードが有するガリウム含有窒化物の結晶層における表面欠陥密度は  $10^6/cm^2$  以下であるのが好ましい。

【0023】

本発明において、ガリウム含有窒化物の結晶化は100~800°C範囲で行うことができるが、好ましくはの300~600°C、より好ましくは400~550°C温度で行われるのがよい。また、ガリウム含有窒化物の結晶化は100~10000barで行うことができるが、好ましくは1000~5500bar、より好ましくは1500~3000barの圧力で行われるのがよい。

40

【0024】

超臨界溶媒内のアルカリ金属イオンの濃度はフィードストック及びガリウム含有窒化物の特定溶解度を確保できるように調整され、超臨界溶液内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比は1:200~1:2であるが、好ましくは1:100~1:5、より好ましく1:20~1:8の範囲以内に管理するのがよい。

【0025】

なお、本発明は、アンモノ塩基性 (ammono-basic) を付与する1種または複数のミネラライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、ガリウム含有窒化物の単結晶成長を得る、アンモノ塩基性結晶成長技術に関するものであり、極めてオリジナリティの高い技術であるため、本件発明において使用される以下の用語は、以下の本件明細書で定義された意味に解すべきである。

50

## 【0026】

ガリウム含有窒化物とは、少なくとも構成要素として少なくともガリウムと窒素原子を含む化合物で、少なくとも二元化合物GaN、三元化合物AlGaN、InGaNおよび4元化合物AlInGaNを含み、上記アンモノ塩基性結晶成長技術に反しない限り、ガリウムに対する他の元素の組成範囲は変わりうる。

## 【0027】

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶とは、MOCVDまたはHYPE等のエピ成長方法によりLED又はLDのような光および電子デバイスを形成することができるガリウム含有窒化物単結晶基板を意味する。

## 【0028】

ガリウム含有窒化物の前駆物質とは、少なくともガリウム、要すればアルカリ金属、XII族元素、窒素および/又は水素を含む物質またはその混合物であって、金属GaN、その合金または金属間化合物、その水素化物、アミド類、イミド類、アミドーイミド類、アジド類であって、以下に定義する超臨界アンモニア溶媒に溶解可能なガリウム化合物を形成できるものをいう。

## 【0029】

ガリウム含有フィードストックとは、ガリウム含有窒化物またはその前駆物質をいう。

## 【0030】

超臨界アンモニア溶媒とは、少なくともアンモニアを含み、超臨界該溶媒はガリウム含有窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオンを含むものと理解する。

## 【0031】

ミネラライザーとは、超臨界アンモニア溶媒にガリウム含有窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオンを供給するものをいい、明細書には具体例が示されている。

## 【0032】

ガリウム含有フィードストックの溶解とは、上記フィードストックが超臨界溶媒に対し溶解性ガリウム化合物、例えばガリウム錯体化合物の形態をとる可逆性または非可逆性の過程をいう。ガリウム錯体化合物とはNH<sub>3</sub>、又はその誘導体NH<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sup>2-</sup>のような配位子がガリウムを配位中心として取り囲む錯体化合物を意味する。

## 【0033】

超臨界アンモニア溶液とは、上記超臨界アンモニア溶媒とガリウム含有フィードストックの溶解から生ずる溶解性ガリウム化合物を意味する。我々は実験により、十分な高温高圧では固体のガリウム含有窒化物と超臨界溶液との間に平衡関係が存在するのを見出しており、したがって、溶解性ガリウム含有窒化物の溶解度は固体のガリウム含有窒化物の存在下で上記溶解性ガリウム化合物の平衡濃度と定義することができる。かかる工程では、この平衡は温度および/または圧力の変化によりシフトさせることができる。

## 【0034】

溶解度の負の温度係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の減少関数 (monotonically decreasing function) で表されることを意味し、同様に、溶解度の正の圧力係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の増加関数で表されることを意味する。我々の研究では、超臨界アンモニア溶媒におけるガリウム含有窒化物の溶解度は少なくとも300から550℃に渡る温度領域、そして1から5.5Kbarの圧力範囲で負の温度係数および正の圧力係数として現れる事を見出している。

## 【0035】

ガリウム含有窒化物に対する超臨界アンモニア溶液の過飽和とは、上記超臨界アンモニア溶液中の可溶性ガリウム化合物の濃度が平衡状態の濃度、すなわち溶解度より高い事を意味する。閉鎖系でのガリウム含有窒化物の溶解の場合、このような過飽和は溶解度の負の温度係数または正の圧力係数に従い、温度の増加または圧力の減少により到達させることができる。

10

20

30

40

50

## 【0036】

超臨界アンモニア溶液におけるガリウム含有窒化物の化学輸送とは、ガリウム含有フィードストックの溶解、可溶性ガリウム化合物の超臨界アンモニア溶液を通しての移動、過飽和超臨界アンモニア溶液からのガリウム含有窒化物の結晶化を含む、連続工程をいい、一般に化学輸送工程は温度勾配、圧力勾配、濃度勾配、溶解したフィードストックと結晶化した生成物の化学的又は物理的に異なる性質などの、ある駆動力により行われる。本件発明方法によりガリウム含有窒化物のバルク単結晶をえることができるが、上記化学輸送は溶解工程と結晶化工程を別々の領域で行い、結晶化領域を溶解領域より高い温度に維持することにより達成するのが好ましい。

## 【0037】

10

シードとは本件明細書の中で例示してあるが、ガリウム含有窒化物の結晶化を行う領域を提供するものであり、結晶の成長品質を支配するので、成長させる結晶と同質で、品質の良いものが選ばれる。

## 【0038】

自発的結晶化 (Spontaneous crystallization) とは、過飽和の超臨界アンモニア溶液からガリウム含有窒化物の核形成 及び成長がオートクレーブ内でいずれのサイトにも起こる、望ましくない工程をいい、シード表面での異なる方向性の成長 (disoriented growth) を含む。

## 【0039】

20

シードへの選択的結晶化とは、自発的成長なく、結晶化がシード上で行われる工程をいう。バルク単結晶の成長には欠かせない実現すべき工程であり、本件発明方法の1つでもある。

## 【0040】

オートクレーブとは形態を問わず、アンモノ塩基性結晶成長を行うための閉鎖系反応室をいう。また、本発明で使用する GaN ベレットとは GaN 粉末を成形し、招請して密度を 70% 以上にしたものをいい、密度の高い方が好ましい。

## 【0041】

30

なお、本件発明の実施例ではオートクレーブ内の温度分布は超臨界アンモニアの存在しない、空のオートクレーブで測定したもので、実際の超臨界温度ではない。また、圧力は直接測定をおこなったか最初に導入したアンモニアの量およびオートクレーブの温度、容積から計算により決定したものである。

## 【0042】

上記方法を実施するにあたっては、以下の装置を使用するのが好ましい。すなわち、本発明は超臨界浴媒を生成するオートクレーブ 1 を有する設備であって、前記オートクレーブには対流管理装置 2 が設置され、加熱装置 5 または冷却装置 6 を備えた炉ユニット 4 に投入されることを特徴とするガリウム含有窒化物のバルク単結晶の生産設備を提供するものもある。

上記炉ユニット 4 は、オートクレーブ 1 の結晶化領域 14 に相当する、加熱装置 5 を備えた高温領域およびオートクレーブ 1 の溶解領域 13 に相当する、加熱装置 5 または冷却装置 6 を備えた低温領域を有するかまたは上記炉ユニット 4 は、オートクレーブ 1 の結晶化領域 14 に相当する、加熱装置 5 または冷却装置 6 を備えた高温領域およびオートクレーブ 1 の溶解領域 13 に相当する、加熱装置 5 または冷却装置 6 を備えた低温領域を有する。対流管理装置 2 は、結晶化領域 14 と溶解領域 13 を区分し、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフル 12 一枚又は数枚で構成される。オートクレーブ 1 内には、フィードストック 16 を溶解領域 13 に、シード 17 を結晶化領域 14 に配置し、13 と 14 領域間の超臨界溶液の対流を管理装置 2 によって設定するように構成される。溶解領域 13 は横型バッフル 12 の上位に、結晶化領域 14 は横型バッフル 12 の下位にあることを特徴とする。

## 【発明の効果】

40

## 【0043】

50

このように得られたガリウム含有窒化物のバルク単結晶は、結晶性が良いため、窒化物半導体を利用するレーザダイオードなどの光学素子の基板として応用できるのである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

本発明方法においては、フィードストックの溶解工程と、シード面にガリウム含有窒化物結晶の成長が行われる高温または低圧条件に超臨界溶液を移動させる工程を分けることができる。または、オートクレーブ中に温度差を有する少なくとも2つの領域に区分し、ガリウム含有フィードストックを低温の溶解領域に、シードを高温の結晶化領域に配置することも可能である。溶解領域と結晶化領域間の温度差を対流によって行われる超臨界溶液内の化学輸送が可能となる範囲に設定するが、前記の溶解領域と結晶化領域間の温度差が1℃以上である。ガリウム含有窒化物は $A_1 \cdot Ga_{1-x-y} \cdot In_x \cdot N$  ( $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq x + y < 1$ ) であり、ドナー、アクセプタ、磁気性のドープなどを含有することができる。超臨界溶媒にはアルカリ金属(少なくともカリウム)のイオンを含有する $NH_3$  またはその誘導体を用いることができる。フィードストックには、主にガリウム含有窒化物またはアジド、イミド、アミド、イミドアミド、アミド、水素化物、ガリウムを含有する金属化合物や合金、金属ガリウムの中から選べられる $GaN$ 前駆体を用いることができる。シードは少なくともガリウムまたはその他の族番号13(IUPAC、1989)元素を含む窒化物の結晶層を有し、その結晶層の表面欠陥密度が $10^6 / cm^2$ 以下である。

【0045】

ガリウム含有窒化物の結晶化が温度100~800℃、圧力100~10000barの条件で行われ、超臨界溶媒におけるアルカリ金属イオンの濃度はフィードストックとガリウム含有窒化物の適当な溶解度を確保できるように調整され、超臨界溶媒内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比が1:200~1:2の範囲に管理される。

【0046】

ガリウム含有窒化物の単結晶を生産する設備は、対流管理装置を備えた超臨界溶媒を生成するオートクレーブ及びオートクレーブが配置される加熱・冷却措置を備えた1台または数台の炉ユニットで構成される。炉ユニットにはオートクレーブの結晶化領域に相当する加熱措置を備えた高温領域とオートクレーブの溶解領域に相当する加熱・冷却装置を備えた低温領域がある。または加熱・冷却装置を備えた高温領域と加熱・冷却装置を備えた低温領域を有する炉ユニットも利用できる。上記の対流管理装置とは、結晶化領域と溶解領域を区分するように、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフルの一枚または数枚で造ることができる。オートクレーブ内にフィードストックを溶解領域に配置し、シードを結晶化領域に配置する。溶解領域と結晶化領域間の超臨界溶液の対流は前記の装置によって管理される。溶解領域は横型バッフルの上位に、結晶化領域は横型バッフルの下位に位置する。

【0047】

実施された研究結果によると、最良の $GaN$ バルク単結晶の欠陥密度が約 $10^4 / cm^2$ であり、表面(0002)に対するX線測定の半値幅が60arcsec以下であったので、それを用いる半導体素子の適切な品質と寿命特性を確保できる。

【0048】

$GaN$ は、アルカリ金属あるいはその化合物( $KNH_2$ 等)を含有する $NH_3$ において、良い溶解度を示す。図1のグラフでは、超臨界溶媒内の $GaN$ の溶解度は400℃と500℃の温度と圧力との関数として表示されたが、この溶解度はモル%:  $S \equiv GaN_{\text{溶}} : (KNH_2 + NH_3) 100\%$ と定義する。この場合の溶媒とは、モル比 $X \equiv KNH_2 : NH_3$ が0.07となる超臨界アンモニア内の $KNH_2$ 溶液である。前記のグラフによると、溶解度は圧力の増加関数であり、温度の減少関数である。この関係を利用し、溶解度の高い条件でガリウム含有窒化物の溶解を行い、溶解度が低い条件で結晶させることによって、 $GaN$ のバルク単結晶を成長することができる。この負の温度勾配は、温度差が生じた場合においてガリウム含有窒化物の化学輸送が低温の溶解領域から高温の結晶化

10

20

30

40

50

領域へ行わることを意味する。また、他のガリウム化合物も金属ガリウムも GaN錯体の供給源として使用できることが明かになった。たとえば、上記の成分からなる溶媒に最も簡素な原料である金属ガリウムを始め、GaN錯体を投与できる。次に、加熱などのような条件変化を適切に行い、ガリウム含有窒化物に対して過飽和溶液をつくることによって、シード面に結晶が成長する。本発明の方法は、シード面にガリウム含有窒化物のバルク単結晶の成長を可能にし、GaN結晶からなるシード上にバルク単結晶層として得られるGaNの化学量論的な成長に繋がる。前記の単結晶は、アルカリ金属イオンを含有する超臨界溶液内に成長されるので、得られた単結晶も0.1 ppm以上のアルカリ金属を含む。また、設備の腐食を防ぐ超臨界溶液の塩基性を保持するために、意図的に溶媒にハロゲン物質を投与しないのである。本発明の方法によって、0.05~0.5のGaをAlまたはInで置き代えることができる。成分を柔軟に変更できることによって、得られる窒化物の格子定数を調整することが可能である。更に、GaNのバルク単結晶に濃度 $10^{-7}$ ~ $10^{-1}$ /cm<sup>3</sup>のドナー(Si, O等)、アクセプタ(Mg, Zn等)、磁気物質(Mn, Cr等)をドープすることができる。ドープによってガリウム含有窒化物の光学、電気・磁気の特性が変えられる。その他の物理的な特性において、成長されたGaNのバルク単結晶表面の欠陥密度が $10^6$ /cm<sup>2</sup>以下、好ましくは $10^5$ /cm<sup>2</sup>以下、より好ましくは $10^4$ /cm<sup>2</sup>以下である。また、(0002)面に対するX線の半値幅は60 arcsec以下、好ましくは300 arcsec以下、より好ましくは60 arcsec以下である。最良のバルクGaN単結晶は、欠陥密度が約 $10^4$ /cm<sup>2</sup>以下、表面(0002)に対するX線測定の半値幅が60 arcsec以下で成長することができる。

10

20

30

## 【実施例1】

## 【0049】

容積 $10.9\text{ cm}^3$ の高圧オートクレーブ[H.Jacobs, D.Schmidt, Current Topics in Material Science, vol.8, ed. E.Kaldis(north-Holland, Amsterdam, 19810, 381設計)に増塙2台を導入し、一つにフィードストックとしてHVPE法で生成された厚み0.1mmのGaN薄板を0.4g配置し、もう一つに同じくHVPE法で得られた厚み2倍、重量0.1gのシードを配置した。オートクレーブに純度4Nの金属カリウムを0.72g投与した。さらにアンモニアを4.81g投与した後、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉に投入し、400℃までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は2kbarであった。8日後、温度を500℃までに加熱し、圧力を2kbarに保持した状態で更に8日間放置した(図2)。工程の結果として、フィードストックの全量が溶解し、部分的に溶解したシード上にGaN層が再結晶した。両面の単結晶層は総厚み約0.4mmを有していた。

## 【実施例2】

## 【0050】

容積 $10.9\text{ cm}^3$ の高圧オートクレーブに増塙2台を導入し、一つにフィードストックとしてHVPE法で生成された厚み0.1mmのGaN薄板を0.44gを入れ、もう一つに同じくHVPE法で得られた厚み2倍、重量0.1gのシードを配置した。オートクレーブに純度4Nの金属カリウムを0.82g投与した。さらにアンモニアを5.43g投与した後、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉に投入し、500℃までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は3.5kbarであった。2日後、圧力を2kbarに低下し、温度を500℃で保持した状態で更に4日間放置した(図3)。工程の結果として、フィードストックの全量が溶解し、部分的に溶解したシード上にGaN層が再結晶した。両面の単結晶層は総厚み約0.25mmを有していた。

40

## 【実施例3】

## 【0051】

容積 $10.9\text{ cm}^3$ の高圧オートクレーブに増塙2台を導入し、一つにフィードストックとして純度6Nの金属ガリウムを0.3g入れ、もう一つにHVPE法で得られた重量0.1gのシードを配置した。オートクレーブに純度4Nの金属カリウムを0.6g投与した。さらにアンモニアを4g投与した後、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを

50

炉に投入した後、200°Cまでに加熱した。2日後に温度を500°Cまでに加熱し、圧力は2kbarであった。この状態で更に4日間放置した(図4)。工程の結果として、フィードストックの全量が溶解し、シード上にGaN層が再結晶した。両面の単結晶層は総厚み約0.3mmを有していた。

【実施例4】

【0052】

容積35.6cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブ1(図9)にHVPE法で得られたGaNの3.0gを溶解領域13と結晶化領域14に同量に分けてから配置し、純度4Nの金属カリウムを2.4g加えた。次にアンモニア(5N)を15.9g投与し、オートクレーブ1を密閉した後、炉ユニット4に入れて、450°Cまでに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約2kbarであった。1日後、結晶化領域14の温度を500°Cまでに増加し、溶解領域13の温度を400°Cまでに低下した。この状態のオートクレーブ1を更に6日間放置した(図5)。工程の結果として、溶解領域13のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域14のGaNシードの上に窒化ガリウムが成長した。

10

【実施例5】

【0053】

容積35.6cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブ1(図9)の溶解領域13にGaNペレットからなるフィードストックを3.0g配置し、結晶化領域14にHVPE法で得られたGaNシードを配置した。更に純度4Nの金属カリウムを2.4g加えた。次にアンモニア(5N)を15.9g投与し、オートクレーブ1を密閉した後、炉ユニット4に入れて、450°Cまでに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約2kbarであった。1日後、結晶化領域14の温度を500°Cまでに増加し、溶解領域13の温度を420°Cまでに低下した。この状態のオートクレーブ1を更に6日間放置した(図6)。工程の結果として、溶解領域13のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域14のシード上に窒化ガリウムが成長した。両面の単結晶層は総厚み約0.2mmを有していた。

20

【実施例6】

【0054】

容積35.6cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブ1(図9)の溶解領域13にHVPE法で得られたGaNからなるフィードストックを1.6g配置し、結晶化領域14に同じHVPE法で得られたGaNシードを0.8g配置した。更に純度4Nの金属カリウムを3.56g加えた。次にアンモニア(5N)を14.5g投与し、オートクレーブ1を密閉した。オートクレーブ1を炉ユニット4に入れて、425°Cまでに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約1.5kbarであった。1日後、溶解領域13の温度を400°Cまでに低下し、結晶化領域14の温度を450°Cまでに増加した。この状態のオートクレーブを更に8日間放置した(図7)。工程の結果として、溶解領域13のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域14のHVPE・GaNシードの上に窒化ガリウムが成長した。両面の単結晶層は総厚み約0.15mmを有していた。

30

【実施例7】

【0055】

容積35.6cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブ1(図9)の溶解領域13にHVPE法で得られたGaNからなるフィードストックを2g配置し、純度4Nの金属カリウムを0.47g加えた。結晶化領域14に同じHVPE法で得られたGaNシードを0.7g配置した。次にアンモニア(5N)を16.5g投与し、オートクレーブ1を密閉した。オートクレーブ1を炉ユニット4に入れて、500°Cまでに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約3kbarであった。1日後、溶解領域13の温度を450°Cまでに低下し、結晶化領域14の温度を550°Cまでに増加した。この状態のオートクレーブを更に8日間放置した(図8)。工程の結果として、溶解領域13のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域14のシード上に窒化ガリウムが成長した。両面の単結晶層は総厚み約0.4mmを有していた。

40

【実施例8】

50

## 【0056】

容積35.6 cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブの溶解領域にフィードストックとしてHVE法で得られたGaNの1 gを配置し、結晶化領域にHVE法で得られた厚み約100 μm、面積2.5 cm<sup>2</sup>のGaN結晶シードを配置した。オートクレーブに純度6 Nの金属ガリウムを1.2 gと純度4 Nの金属カリウムを2.2 g加えた。次にアンモニア(5 N)を15.9 g投与し、オートクレーブを密閉した後、炉ユニットに入れて、200℃までに加熱した。金属ガリウムの全量がガリウム錯体として溶液に溶解した3日後に温度を450℃に加熱した。オートクレーブ内の圧力は約230 MPaであった。1日後、結晶化領域の温度を500℃までに増加し、溶解領域の温度を370℃までに低下した。この状態のオートクレーブを更に20日間放置した(図11)。工程の結果として、溶解領域のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域のシード両面に合計で約350 μmの厚みのある窒化ガリウム単結晶層が成長した。

10

## 【実施例9】

## 【0057】

容積35.6 cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブの溶解領域にGaNペレットからなるフィードストックを3.0 g配置し、結晶化領域にHVE法で得られた厚み約120 μm、面積2.2 cm<sup>2</sup>のGaN結晶シードを配置した。更に純度4 Nの金属カリウムを2.3 g加えた。次にアンモニア(5 N)を15.9 g投与し、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉ユニットに入れて、GaNペレットを部分的に溶解することによってガリウム錯体で予備に飽和された溶液を得るために250℃までに加熱した。2日後、結晶化領域の温度を500℃までに増加し、溶解領域の温度を420℃までに増加した。この状態のオートクレーブを更に20日間放置した(図12)。工程の結果として、溶解領域のフィードストックの多くが溶解し、結晶化領域のシード両面に合計で約500 μmの厚みのある窒化ガリウム層が成長した。

20

## 【実施例10】

## 【0058】

容積35.6 cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブ1の溶解領域13にHVE法で得られた厚み約120 μmのGaN板からなるフィードストックを0.5 g配置し、結晶化領域14にHVE法で得られた厚み約120 μm、面積1.5 cm<sup>2</sup>のGaN結晶シードを配置した。更に純度3 Nの金属リチウムを0.41 g加えた。次にアンモニア(5 N)を14.4 g投与し、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉ユニットに入れて、結晶化領域の温度を550℃までに増加し、溶解領域の温度を450℃までに増加した。得られる圧力は約2.6 kbarであった。この状態のオートクレーブを8日間放置した(図13)。工程の結果として、溶解領域のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域のシード両面に合計で約40 μmの厚みのある窒化ガリウム層が成長した。

30

## 【実施例11】

## 【0059】

容積35.6 cm<sup>3</sup>の高圧オートクレーブの溶解領域13にHVE法で得られた厚み約120 μmのGaN板からなるフィードストックを0.5 g配置し、結晶化領域14にHVE法で得られた厚み約120 μm、面積1.5 cm<sup>2</sup>のGaN結晶シードを配置した。更にオートクレーブに純度6 Nの金属ガリウム0.071 gと純度3 Nの金属ナトリウムを1.4 g加えた。次にアンモニア(5 N)を14.5 g投与し、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉ユニットに入れて、200℃までに加熱し、一日後、金属ガリウムを溶解し、超臨界溶液中に、溶解性のガリウムを形成した。そして、オートクレーブの結晶化領域の温度を500℃までに増加し、溶解領域の温度を400℃までに増加した。得られる圧力は約2.3 kbarであった。この状態のオートクレーブを8日間放置した(図14)。工程の結果として、溶解領域のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域のシード両面に合計で約400 μmの厚みのある窒化ガリウム層が成長した。

40

## 【実施例12】

## 【0060】

50

容積 $35.6\text{ cm}^3$  の高圧オートクレーブの溶解領域 13 に H V P E 法で得られた厚み約 $120\text{ }\mu\text{m}$  の G a N 板からなるフィードストックを $0.5\text{ g}$  配置し、結晶化領域 14 に H V P E 法で得られた厚み約 $120\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 $1.5\text{ cm}^2$  の G a N 結晶シードを配置した。更にオートクレーブにガリウムアミド $0.20\text{ g}$  と純度 $3\text{ N}$  の金属ナトリウムを $1.4\text{ g}$  加えた。次にアンモニア(5 N)を $14.6\text{ g}$  投与し、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉ユニットに入れて、 $200\text{ }^\circ\text{C}$  までに加熱し、一日後、ガリウムアミドを溶解し、超臨界溶液中に、溶解性のガリウムを形成した。そして、オートクレーブの結晶化領域の温度を $500\text{ }^\circ\text{C}$  までに増加し、溶解領域の温度を $400\text{ }^\circ\text{C}$  までに増加した。得られる圧力は約 $2.3\text{ kbar}$  であった。この状態のオートクレーブを 8 日間放置した(図 14)。工程の結果として、溶解領域のフィードストックの一部が溶解し、結晶化領域のシード両面に合計で約 $490\text{ }\mu\text{m}$  の厚みのある窒化ガリウム層が成長した。10

### 【実施例 13】

#### 【0061】

容積 $10.9\text{ cm}^3$  の高圧オートクレーブに堀 $2$  台を導入し、一つにフィードストックとして純度 $6\text{ N}$  の金属ガリウムを $0.3\text{ g}$  入れ、もう一つに H V P E 法で得られた厚み $0.5\text{ mm}$ 、重量 $0.2\text{ g}$  のシード $3$  個を配置した。オートクレーブに純度 $4\text{ N}$  の金属ナトリウムを $0.5\text{ g}$  投与した。さらにアンモニアを $5.9\text{ g}$  投与した後、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉に投入した後、 $200\text{ }^\circ\text{C}$  までに加熱した。圧力は約 $2.5\text{ kbar}$  であった。1 日後に温度を $500\text{ }^\circ\text{C}$  までに加熱し、圧力を $5\text{ kbar}$  の保持し、この状態で更に 2 日間放置した(図 15)。工程の結果として、フィードストックの全量が溶解し、シード上に G a N 層が再結晶した。両面の単結晶層は平均厚み約 $0.14\text{ mm}$  を有していた。 $(0002)$  面の X 線ロッキングカーブの半値幅(F W H M)はガリウム終端面で $43\text{ arcsec}$ 、窒素終端面で $927\text{ arcsec}$  であった。20

#### 【0062】

本発明に関わる方法は超臨界溶媒内にガリウム含有窒化物のバルク単結晶を生産する設備を利用して実施されている。この設備の主な部分は超臨界溶媒を生成するオートクレーブ 1 とオートクレーブ 1 の中にある超臨界溶液内の化学輸送を可能とする管理装置 2 で構成されている。上記のオートクレーブ 1 を加熱装置 5 または冷却装置 6 を備えた炉(2 台)ユニット 4 の室内 3 に投入し、炉ユニット 4 に対して一定の位置を保つために、ボルトの固定装置 7 で固定する。炉ユニット 4 を炉床 8 に設置し、炉ユニット 4 と炉床 8 の周囲に巻かれたスチールテープ 9 で固定される。炉床 8 と炉ユニット 4 を回転台 10 に設置し、特定の角度でピン固定装置 11 で固定することによって、オートクレーブ 1 内の対流種類と対流速度を管理することができる。炉ユニット 4 に投入されたオートクレーブ 1 内の超臨界溶液の対流を、結晶化領域 14 と溶解領域 13 を区分し、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフル 12 一枚又は数枚で構成される対流管理装置 2 によって設定する。オートクレーブ 1 内の両領域の温度を、炉ユニット 4 に設置された制御装置 15 によって、 $100\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲内に設定する。炉ユニット 4 の低温領域に相当するオートクレーブ 1 内の溶解領域 13 は、横型バッフル 12 の上位に位置され、その領域 13 内にフィードストック 16 を配置する。炉ユニット 4 の高温領域に相当するオートクレーブ 1 内の結晶化領域 14 は横型バッフル 12 の下位に位置される。この領域 14 にシード 17 が配置されるが、その配置の位置を対流の上流と下流が交差する場所の下位に設定する。30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0063】

このように得られたガリウム含有窒化物のバルク単結晶は、結晶性が良いため、窒化物半導体を利用するレーザダイオードなどのような光学素子の基板として応用できるのである。

【図 1】  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  と  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$  において、圧力とカリウムアミド( $\text{KNH}_2 : \text{NH}_3 = 0.07$ )を含有する超臨界アンモニア内の G a N 溶解度の関係を表すグラフである。

【図 2】 実施例 1、 $p = \text{const.}$ において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を50

表すグラフである。

【図3】実施例2、 $T = \text{const.}$ において、時間経過によるオートクレーブ内の圧力変化を表すグラフである。

【図4】実施例3、一定容量において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

【図5】実施例4において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

【図6】実施例5において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

【図7】実施例6において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフ 10である。

【図8】実施例7において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

【図9】実施例4、5、6、7記載のオートクレーブと炉ユニットの断図である。

【図10】ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を生産する設備の概要図である。

【図11】実施例8において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

【図12】実施例9において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

【図13】実施例10において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラ 20フである。

【図14】実施例11、12において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

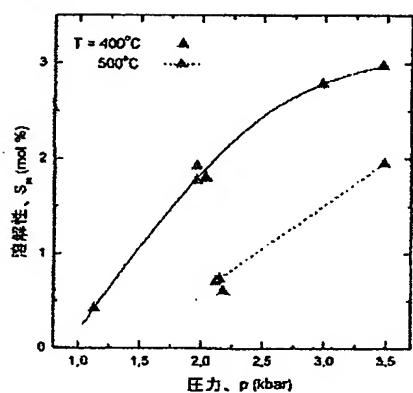
【図15】実施例13において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

【符号の説明】

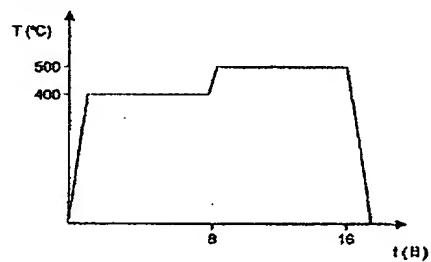
【0064】

1：オートクレーブ、2：対流管理装置、4：炉ユニット、5：加熱装置、6：冷却装置

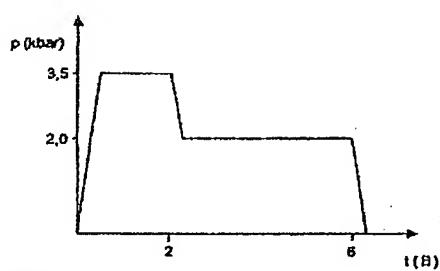
【図 1】



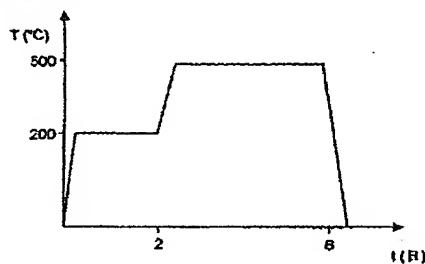
【図 2】



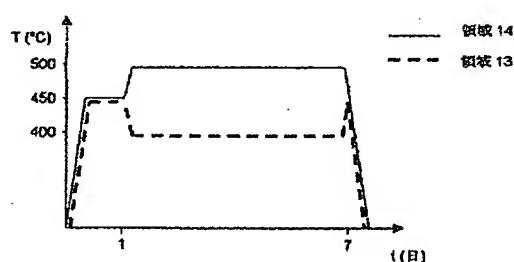
【図 3】



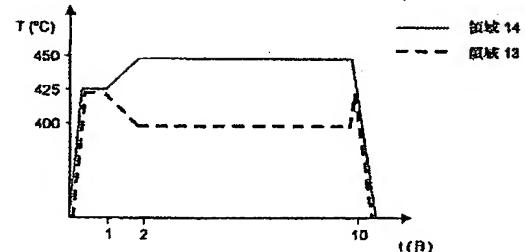
【図 4】



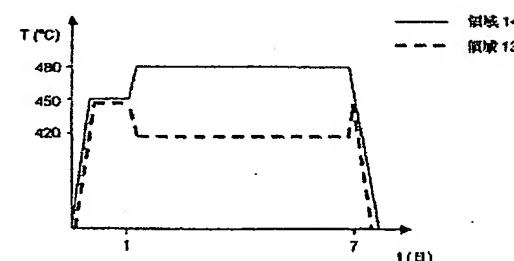
【図 5】



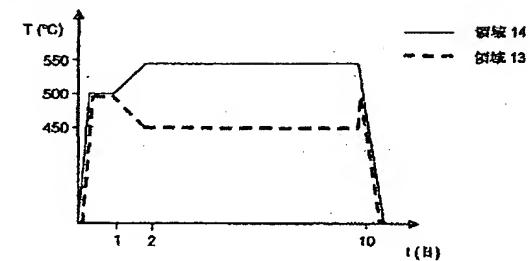
【図 7】



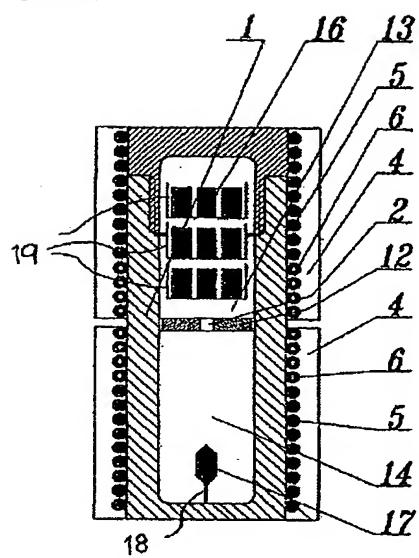
【図 6】



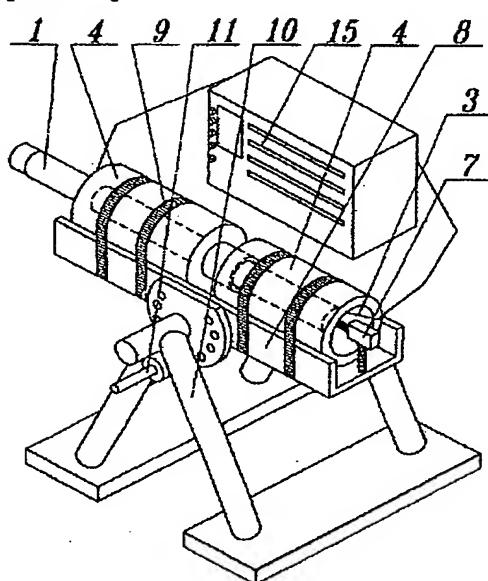
【図 8】



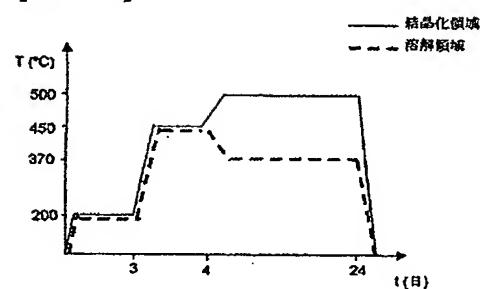
【図 9】



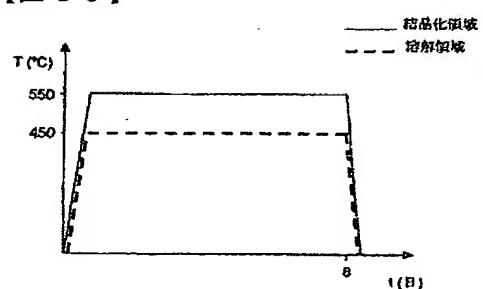
【図 10】



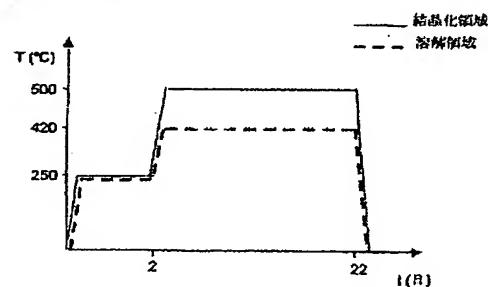
【図 11】



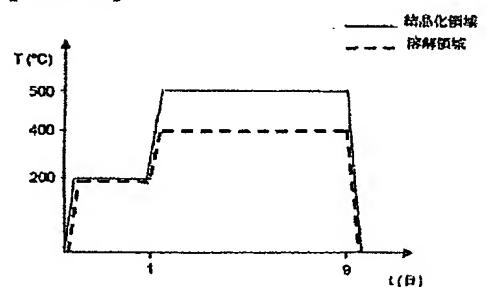
【図 13】



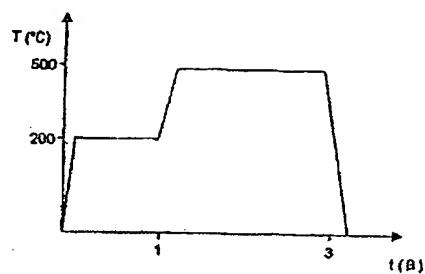
【図 12】



【図 14】



【図15】



## フロントページの続き

(72)発明者 ロベルト・トマシュ・ドヴィリニスキ  
ポーランド、ベエル-01-875 ワルシャワ、ウーリツァ・ズグルボヴァニヤ・ジミヤ23/1  
2番

(72)発明者 ロマン・マレク・ドラジニスキ  
ポーランド、ベエル-00-793 ワルシャワ、ウーリツァ・ベルグラズカ4/115番

(72)発明者 レシェック・ビヨートル・シェシュブトフスキ  
アメリカ合衆国07083-7944 ニュージャージー州ユニオン、ハンティントン・ロード30  
4番

(72)発明者 イエジ・ガルチニスキ  
ポーランド、ベエル-05-092 ウオミャニキ、ウーリツァ・バチニスキエゴ20/7番

(72)発明者 神原 康雄  
徳島県阿南市長生町大原楠ノ前8-5  
F ターム(参考) 4G077 AA02 BE11 CB01 EA02 EA03 EB05 EC03 EG15 EG25 HA01  
KA03 KA09 KA11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**